

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-102461

(43) Date of publication of application : 20.04.1989

(51)Int.Cl. G03C 7/26  
G03C 7/34

(21)Application number : 62-261229

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 15.10.1987

(72)Inventor : HIRABAYASHI SHIGETO

## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To decrease the fluctuation in photographic performance by a change in development processing conditions and to decrease fogging by incorporating a specific cyan coupler and specific additive compd. into the title material.

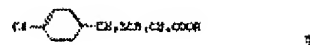
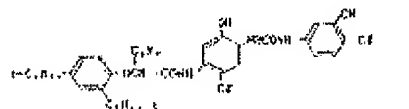
**CONSTITUTION:** The phenolic cyan coupler having a ureide group in the 2nd position (e.g. the compd.

expressed by the formula I) is incorporated into  $\geq 1$  layers of the silver halide emulsion layers of the title photosensitive material and the compd. expressed by the formula II is also incorporated into the same

emulsion layers. In the formulas, R1, R2 denote a bivalent hydrocarbon group; X denotes -O-, -S-, etc.;

A denotes an l-valent hydrocarbon group, l-valent group derived from pyridine, etc.; B denotes H, OH

group derived from pyridine, etc.; B denotes H, OH, etc.; n1 denotes 0, 1; n2, 1 denote 1W5. The compd. expressed by the formula II, etc., may be used as the compd. expressed by the formula III. Combination use of cyan couplers except the coupler expressed by the formula I is possible as well.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-102461

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月20日

G 03 C 7/26  
7/34

A-6906-2H  
7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭62-261229

⑰ 出 願 昭62(1987)10月15日

⑱ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

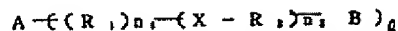
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式〔S〕で示される化合物が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔S〕



R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は2価の炭化水素基を、Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-または-NHCO-（但しCがR<sub>1</sub>に結合）を、BはH、OH、COOH、またはCOOR<sub>3</sub>を、Aは2価の炭化水素基又はピリジンもしくはピリジニウム塩から誘導される2価の基を、R<sub>3</sub>は1価の炭化水素基を、n<sub>1</sub>は0又は1を、n<sub>2</sub>

は1～5を、dは1～5を表し、d×n<sub>1</sub>個のXの少なくとも1つは-S-であり、d、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>のいずれかが2以上のとき、d個のB、d×n<sub>1</sub>個のR<sub>2</sub>並びにd×n<sub>2</sub>個のX及びR<sub>3</sub>は、各々同一でも異なってもよい。但し、dが2で、A、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>がアルカンから誘導される基の場合、全てのBがOHであることはない。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは処理安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

従来より、カラーネガ感光材料の赤感光性乳剤層に用いるシアンカブラであって、漂白工程または漂白定着工程で還元染色を生起しないカブラとして、例えば特開昭56-65134号、同58-118643号に記載された2位にウレイド基を有するフェノール系カブラが知られている。

しかしながら、かかるカブラを用いたカラー感光材料は、かぶりが若干高く、更に現像処理条件の変化による写真性能の変動が大きいといった欠点があった。

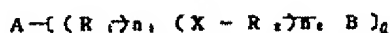
(本発明の目的)

本発明の目的は処理安定性にすぐれ、かつかぶりの少ないすぐれたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者等は鋭意検討の結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層には2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラが含有されており、また該シアンカブラを含有するハロゲン化銀乳剤層に下記一般式(S)で示される化合物が含有されているハロゲン化銀カラー写真感光材料により上記目的が達成されることを見出した。

一般式(S)



述のビリジンもしくはピラジニウム塩から誘導される基は置換基を有するものを包含する。置換基としては例えば-OH、-COOH、アルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン原子、アルキルチオ、アルコキシカルボニルが挙げられる。

上記のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>又はAで表される炭化水素基における脂肪族炭化水素は、直鎖でも分枝でもよく、その直鎖部分の炭素数は1~10が好ましい。

又、Aがビリジンまたはピラジニウム塩から誘導される基の場合、qは2~5が好ましく、特に2が好ましい。更にはq個の-(R<sub>1</sub>)<sub>n<sub>1</sub></sub>-(X-R<sub>2</sub>)<sub>n<sub>2</sub></sub>-B基はビリジン核の少なくとも2位及び6位に結合していることが好ましく、Bとしては-COOH又は-OHが好ましい。

次に一般式(S)で表される具体的化合物を例示するが本発明はこれらに限定されるものではない。

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は2価の炭化水素基を、Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-または-NHCO-（但しCがR<sub>2</sub>に結合）を、BはH、OH、COOH、またはCOOR<sub>3</sub>を、Aはq個の炭化水素基又はビリジンもしくはピラジニウム塩から誘導されるq個の基を、R<sub>3</sub>は1価の炭化水素基を、n<sub>1</sub>は0又は1を、n<sub>2</sub>は1~5を、qは1~5を表し、q×n<sub>2</sub>個のXの少なくとも1つは-S-であり、q、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>のいずれかが2以上のとき、q個のB、q×n<sub>1</sub>個のR<sub>1</sub>並びにq×n<sub>2</sub>個のX及びR<sub>2</sub>は、各々同一でも異なってもよい。但し、qが2で、A、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>がアルカンから誘導される基の場合、全てのBがOHであることはない。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>又はAで表される炭化水素基は、例えば脂肪族炭化水素（例えば、アルカン、アルケン、アルキン）、芳香族炭化水素（例えばベンゼン）又はこれらが2以上結合した炭化水素（例えばアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン）から1、2乃至、q個の水素原子を除去して誘導されるものが挙げられ、これらの炭化水素基及び前

S - 1



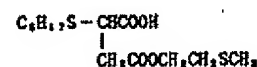
S - 2



S - 3



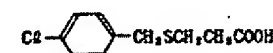
S - 4



S - 5

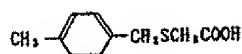


S - 6



以下余白

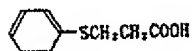
S - 7



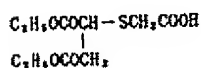
S - 8



S - 9



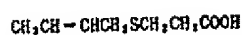
S - 10



S - 11



S - 12



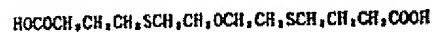
S - 19



S - 20



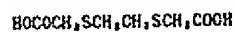
S - 21



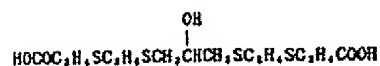
S - 22



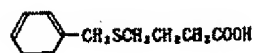
S - 23



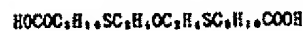
S - 24



S - 13



S - 14



S - 15



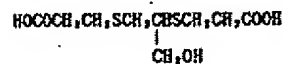
S - 16



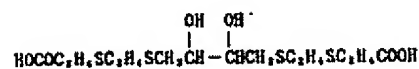
S - 17



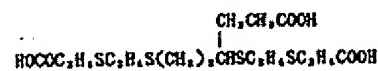
S - 18



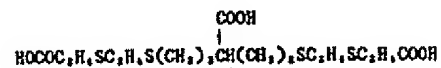
S - 25



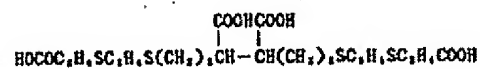
S - 26



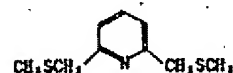
S - 27



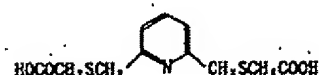
S - 28



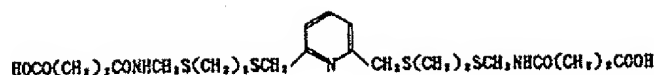
S - 29



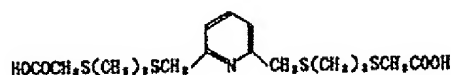
S - 30



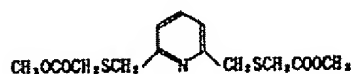
S - 31



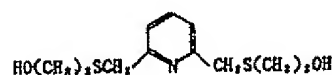
S - 32



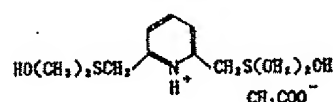
S - 33



S - 34



S - 35



上記一般式で示される化合物は種々の方法で合成することができる。例えば、ジカルボン酸無水物と水酸基を有する化合物の反応：アルカリ存在下でチオエーテル化合物とハロゲン化化合物の脱ハロゲン化水素による縮合反応：チオエーテル化合物と活性オレフィンとを有する化合物を強塩基（例えばベンジルトリメチルアンモニウムハイドライド）の存在下で反応する付加反応等によってである。

更に具体的には特公昭59-41571号、米国特許4695534号、同4695535号等に記載されている。

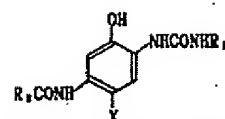
一般式(S)で表される化合物の添加時期としては、特に制限はなく、ハロゲン化銀結晶形成前、形成中、物理熱成中、化学熱成中、化学熱成後熟成までの間等が挙げられる。

添加量としては、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-4}$ ～ $3 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、更に $3 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

2位にウレイド基を有するフェノール系シアンカブラとしては一般式(I)で表されるものが好

ましい。

一般式(I)



式中、Xは水素原子又は芳香族第1級アミン発色現像主剤とのカップリングにより離脱しうる基を、R<sub>1</sub>はアリール基又はヘテロ環基を、R<sub>2</sub>は脂肪族基又はアリール基を表し、R<sub>1</sub>は又はR<sub>2</sub>で表される各基は置換基を有するものを含み、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>により、2量体以上の多量体を形成するものを含み、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は単独で、又は共同して一般式(I)で表されるカブラ及び、該カブラから形成される色素に耐塩酸性を付与するに必要な形状又は大きさを有する。

R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>で表されるアリール基としてはフェニル基及びナフチル基が挙げられる。

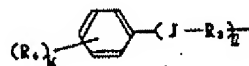
R<sub>2</sub>で表される脂肪族基としては例えばアルキル基、アルケニル基が挙げられ、R<sub>1</sub>で表されるヘテロ環基としては例えば、フリル基、チエニル

基、ビリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、テトラヒドロフラニル基などが挙げられる。

$R_1$ 又は $R_2$ で表される基の置換基としては、例えばニトロ、シアノ、ハロゲン、アルキル、アリール、アミノ、ヒドロキシ、アシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルコキシスルホニル、アリールオキシスルホニル、カルバモイル、スルファモイル、アシルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド等が挙げられ、該置換基の数は1~5が好ましく、2以上のとき、各置換基は同じでも異なってもよい。

$R_1$ への置換基として好ましいのはアルキルスルホニル、シアノ、ハロゲンであり、 $R_2$ として好ましいのは一般式(Ⅱ)で示されるものである。

一般式(Ⅱ)

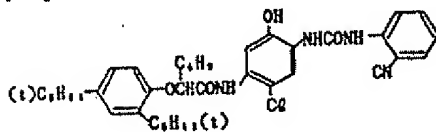


号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-120334号、同52-18315号、同53-105226号等に記載されているものが挙げられ、特にハロゲン、酸素原子により結合するものが好ましい。

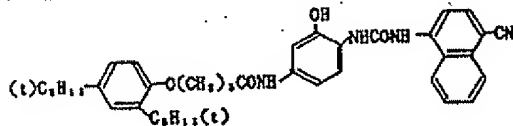
次に2位にウレイド基を有するフェノール系カプラの具体例を示す。

(例示化合物)

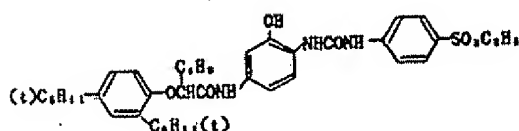
I-1



I-2



I-3

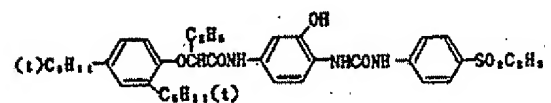


式中、Jは酸素原子または硫黄原子を、kは0から4の整数、qは0または1を示し、kが2以上の場合、2つ以上存在する $R_1$ は同一でも異なってもよく、 $R_2$ は、アルキレン基を、 $R_3$ は置換基を表す。

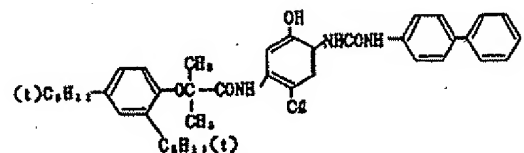
$R_2$ で表される置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルチオ、アシル、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル等が挙げられる。

Xで表される離脱基としては、例えばハロゲン、酸素原子または硫黄原子が直接カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更には具体的な例としては、米国特許3,741,563号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894

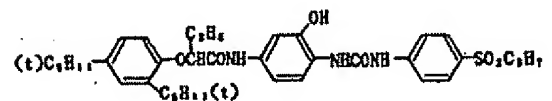
I-4



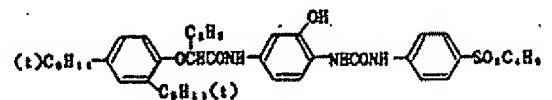
I-5



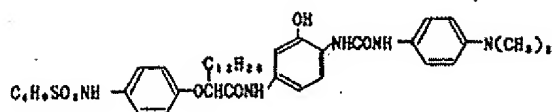
I-6



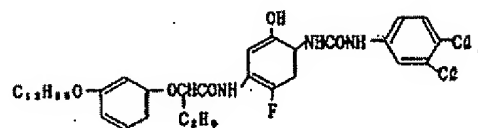
I-7



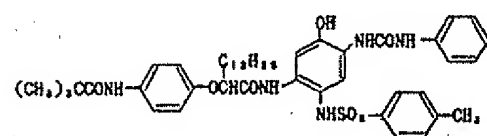
I-8



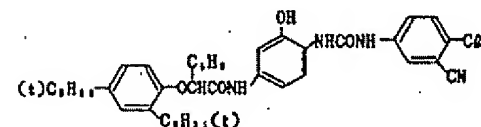
I-9



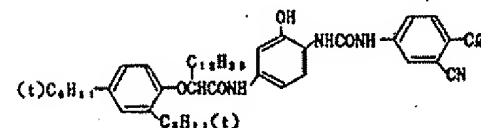
I-10



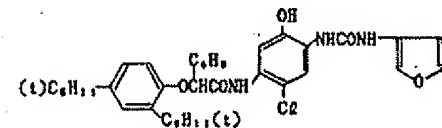
I-11



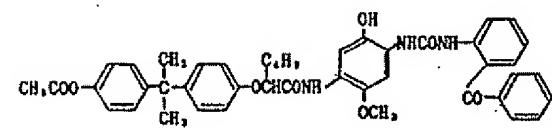
I-16



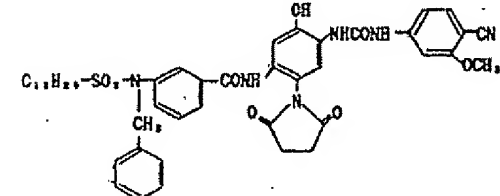
I-17



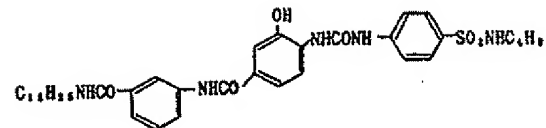
I-18



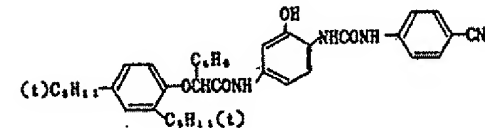
I-19



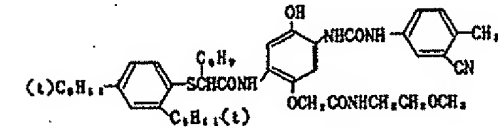
I-12



I-13



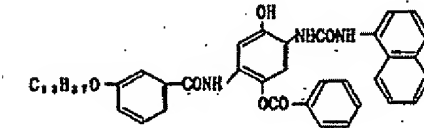
I-14



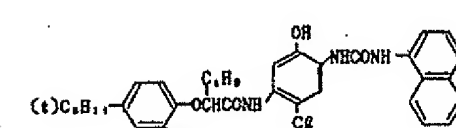
I-15



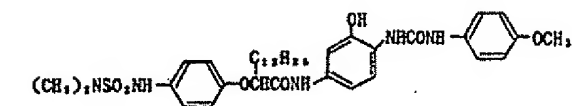
I-20



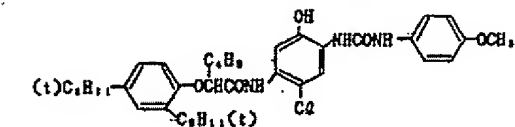
I-21



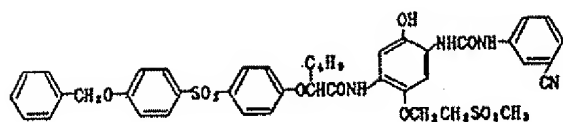
I-22



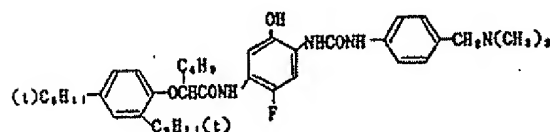
I-23



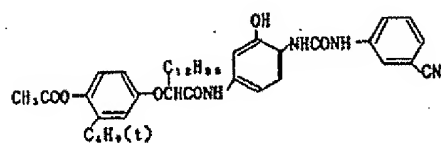
1-24



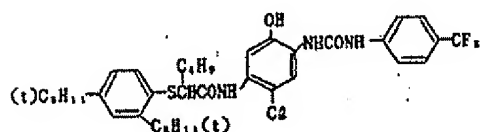
1-25



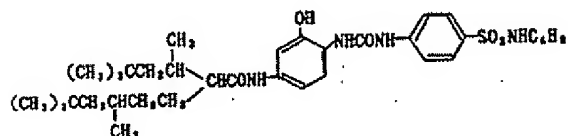
1-26



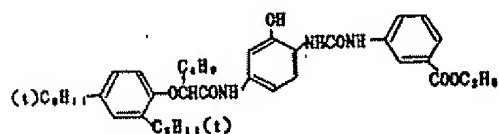
1-27



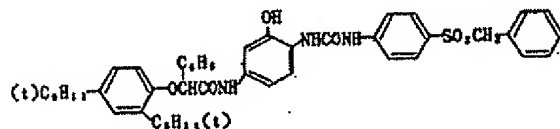
1-32



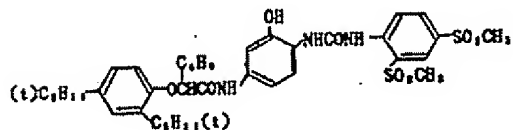
1-33



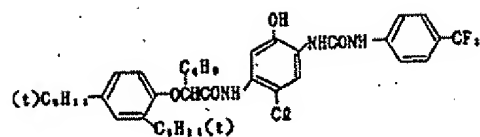
1-34



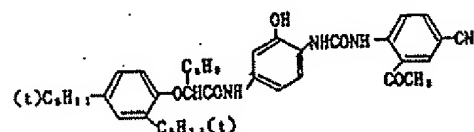
1-35



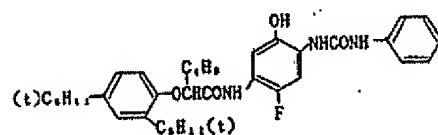
1-28



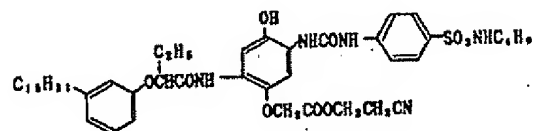
1-29



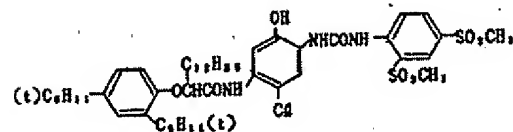
1-30



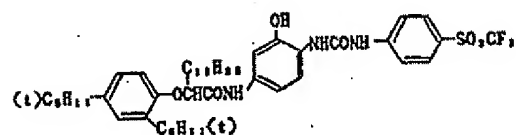
1-31



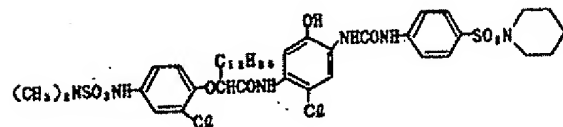
1-36



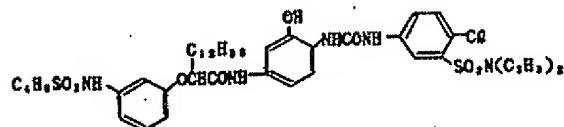
1-37



1-38

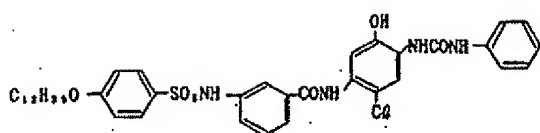


1-39

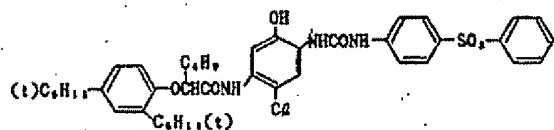




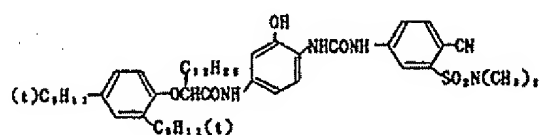
I-40



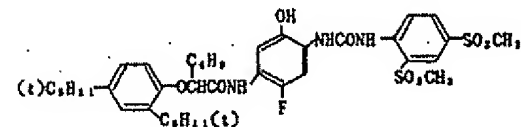
I-41



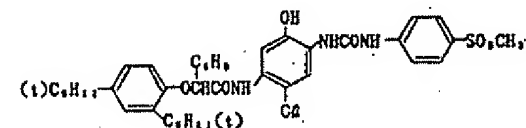
I-42



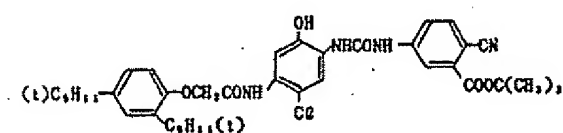
I-43



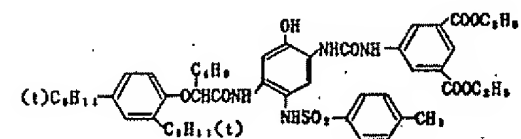
I-48



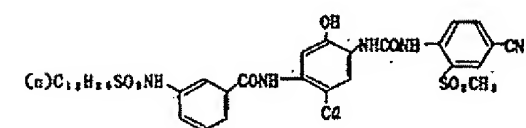
I-49



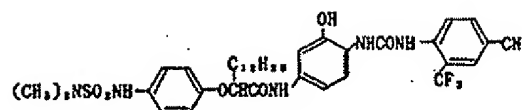
I-50



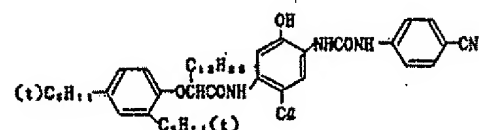
I-51



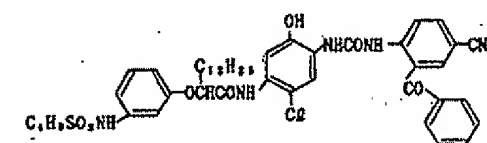
I-44



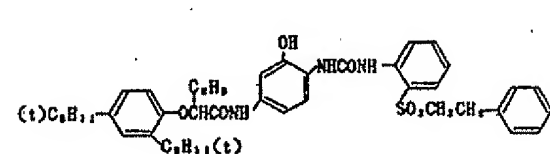
I-45



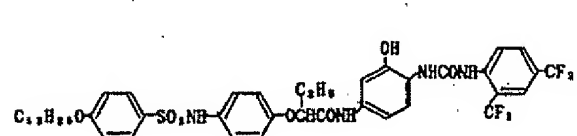
I-46



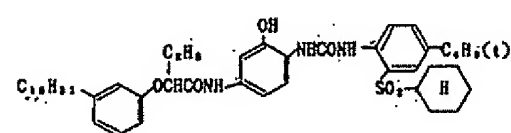
I-47



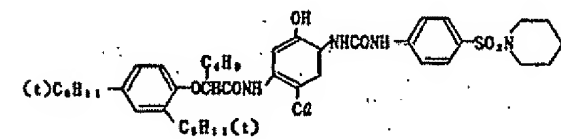
I-52



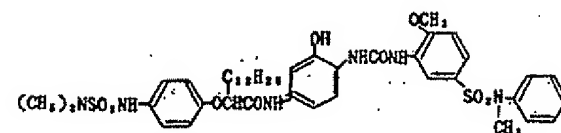
I-53



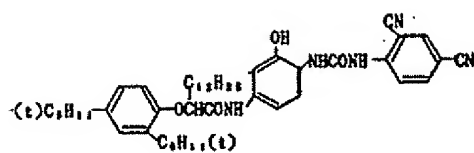
I-54



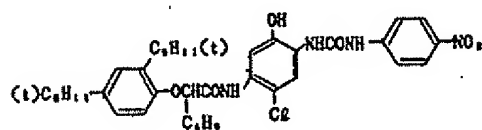
I-55



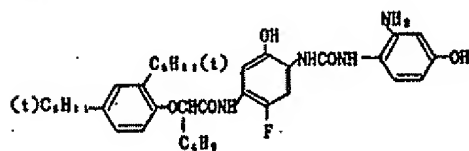
I-56



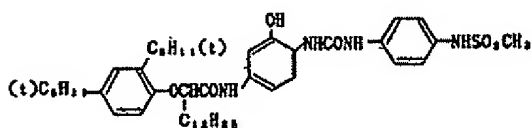
I-57



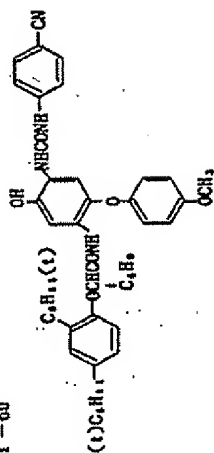
I-58



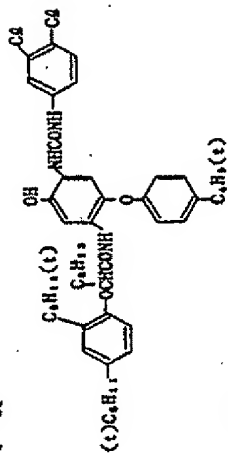
I-59



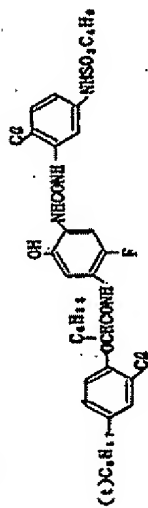
I-60



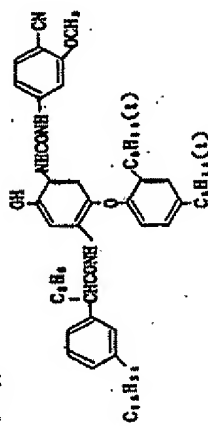
I-61



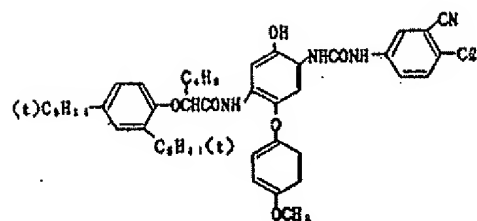
I-62



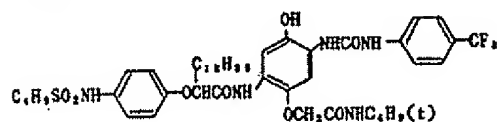
I-63



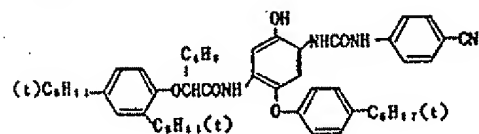
I - 64



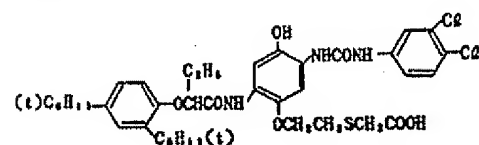
I - 65



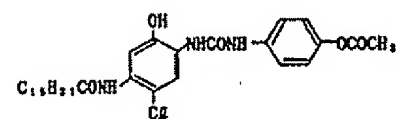
I - 66



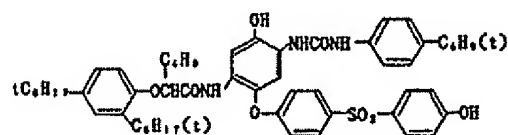
I - 67



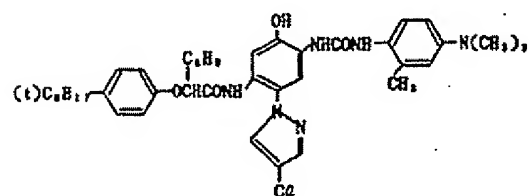
I - 72



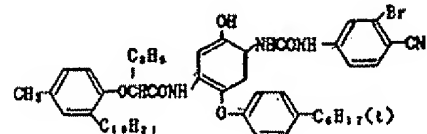
I - 73



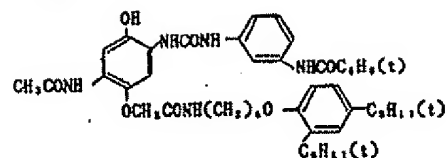
I - 74



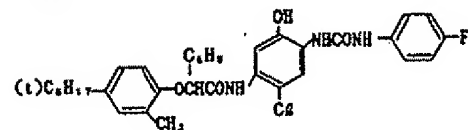
I - 75



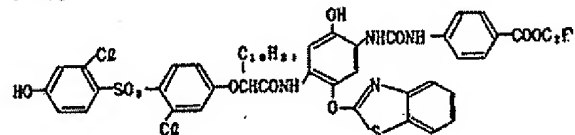
I - 68



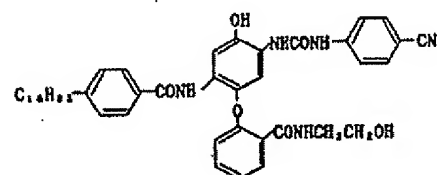
I - 69



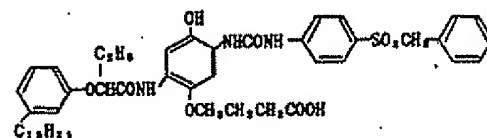
I - 70



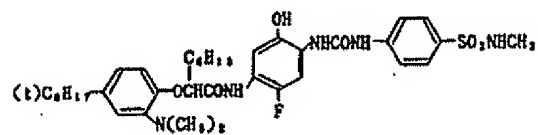
I - 71



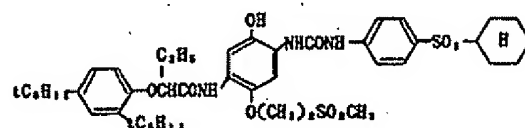
I - 76



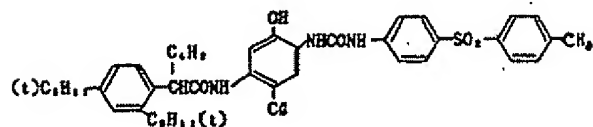
I - 77



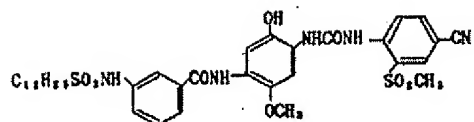
I - 78



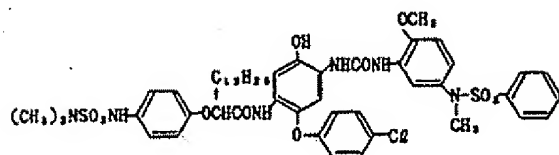
I - 79



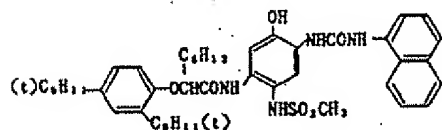
I-80



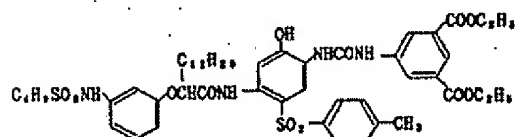
I-81



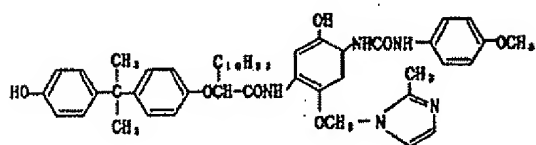
I-82



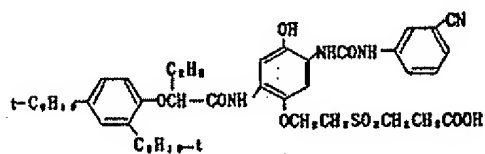
I-83



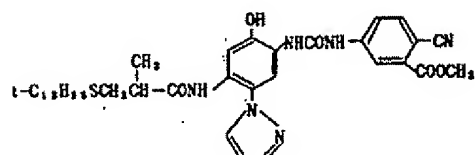
I-88



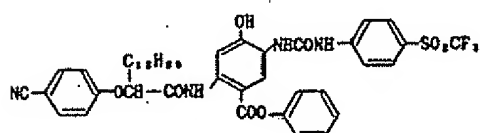
I-89



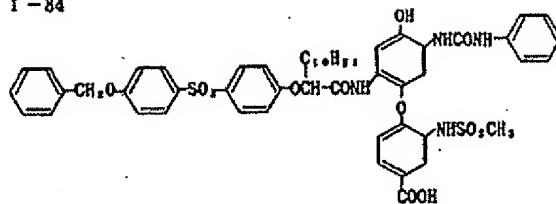
I-90



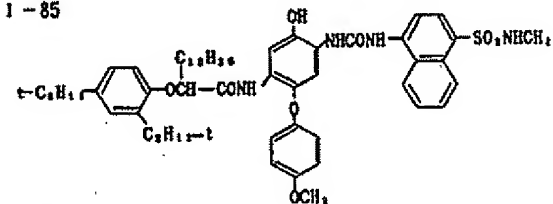
I-91



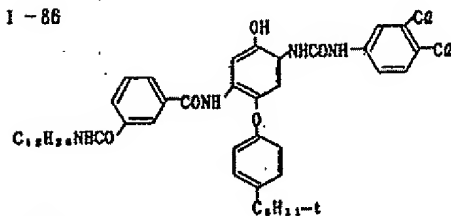
I-84



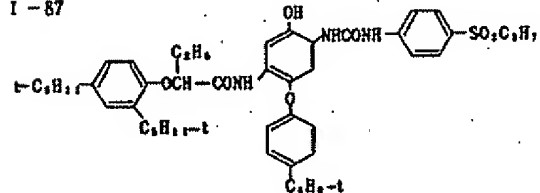
I-85



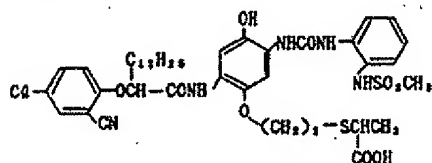
I-86



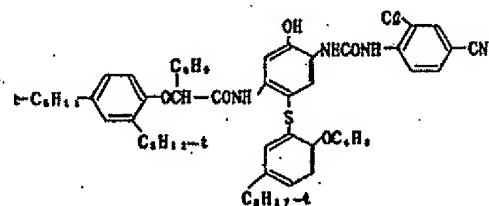
I-87



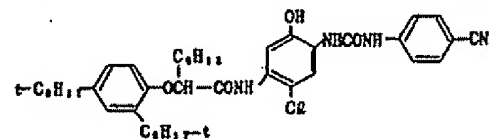
I-92



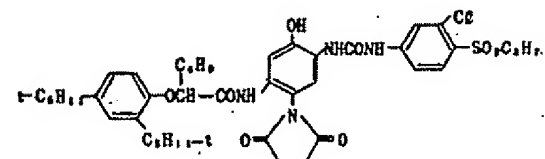
I-93



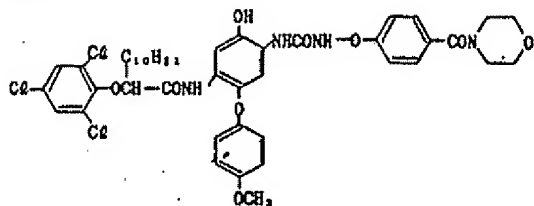
I-94



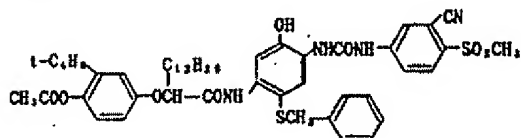
I-95



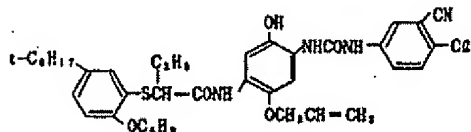
I-96



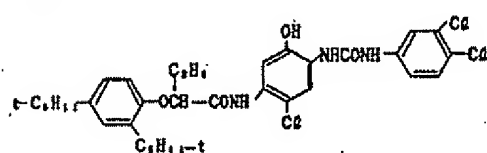
I-97



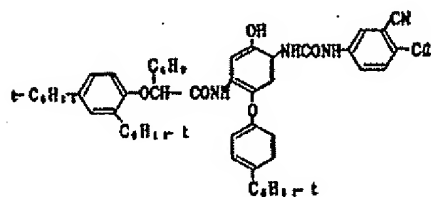
I-98



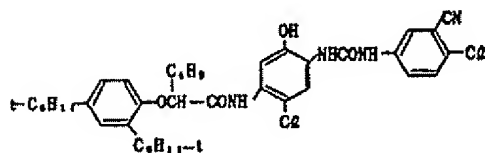
I-99



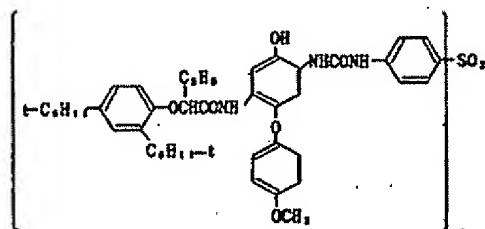
I-103,



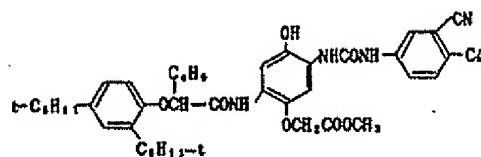
I-104



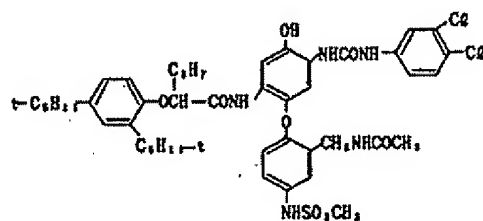
I-105



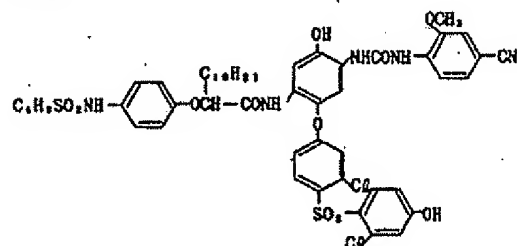
I-100



I-101



I-102



本発明において前記本発明のシアンカブラをハロゲン化炭素乳剤層中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速攪拌機またはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセツトした後、縮断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラの添加量は通常ハロゲン化炭素1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モル $\sim 1.0$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ モル $\sim 8 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。

本発明のシアンカブラは単独で使用しても2種以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラ以外のシアンカブラを併用してもかまわない。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインディングとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カブラが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラーカブラ、競合カブラ及び現像主薬の酸化物とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、顯色剤、硬膜剤、かぶり剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

の添加量は特に記載のない限り1 $\mu\text{m}^2$ 当りものものを示す。また、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料1を作製した。

試料-1(比較)

第1層: ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 $\mu\text{m}$

第2層: 中間層 (I.L.)

2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン  
の乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 $\mu\text{m}$

第3層: 低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RL-1)

平均粒径( $\bar{r}$ )0.30 $\mu\text{m}$ 、AgI 3モル%  
を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤I:分布の広さ12%)

…銀塗布量1.8g/ $\text{m}^2$

増感色素I…

銀1モルに対して $6 \times 10^{-4}$ モル

層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャ、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、固像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

(実施例)

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中

増感色素II…

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル  
シアнкаブラ(C-1)…

銀1モルに対して0.06モル  
カラーシアнкаブラ(CC-1)…

銀1モルに対して0.003モル  
DIR化合物(D-1)…

銀1モルに対して0.0015モル  
DIR化合物(D-2)…

銀1モルに対して0.002モル  
乾燥膜厚 3.5 $\mu\text{m}$

第4層: 高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径( $\bar{r}$ )0.5 $\mu\text{m}$ 、AgI 3.0モル%  
を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤II:分布の広さ12%)  
…銀塗布量1.3g/ $\text{m}^2$

増感色素I…

銀1モルに対して $3 \times 10^{-4}$ モル

増感色素II…

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル

シアンカブラ(C-1)...

銀1モルに対して0.02モル

カラーシアンカブラ(CC-1)...

銀1モルに対して0.0015モル

DIR化合物(D-2)...

銀1モルに対して0.001モル

乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m

第5層: 中間層(I.L.)

第2層と同じ、ゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 $\mu$ m

第6層: 低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GL-1)

乳 剤 I ... 塗布量 1.5g/m<sup>2</sup>

増感色素Ⅲ...

銀1モルに対して $2.5 \times 10^{-4}$ モル

増感色素Ⅳ...

銀1モルに対して $1.2 \times 10^{-4}$ モル

マゼンタカブラ(M-1)...

銀1モルに対して0.050モル

カラーマゼンタカブラ(CM-1)...

銀1モルに対して0.009モル

ハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.2 $\mu$ m

第9層: 低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層(BL-1)

平均粒径0.48 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含む  
AgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤Ⅲ: 分布の広さ 12%)

... 銀塗布量0.9g/m<sup>2</sup>

増感色素Ⅴ...

銀1モルに対して $1.3 \times 10^{-4}$ モル

イエロカブラ(Y-1)...

銀1モルに対して0.29モル

乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m

第10層: 高感度青感性乳剤層(BH-1)

平均粒径 0.8 $\mu$ m, AgI 3.0モル%を含む  
AgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤Ⅳ: 分布の広さ 12%)

... 銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>

増感色素Ⅴ...

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル

DIR化合物(D-1)...

銀1モルに対して0.0010モル

DIR化合物(D-3)...

銀1モルに対して0.0030モル

乾燥膜厚 3.5 $\mu$ m

第7層: 高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GH-1)

乳 剤 II ... 塗布量 銀1.4g/m<sup>2</sup>

増感色素Ⅲ...

銀1モルに対して $1.5 \times 10^{-4}$ モル

増感色素Ⅳ...

銀1モルに対して $1.0 \times 10^{-4}$ モル

マゼンタカブラ(M-1)...

銀1モルに対して0.020モル

カラーマゼンタカブラ(CM-1)...

銀1モルに対して0.002モル

DIR化合物(D-3)...

銀1モルに対して0.0010モル

乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m

第8層: イエロフィルタ層(YC-1)

黄色コロイド銀と2,5-ジ-*t*-オクチル

イエロカブラ(Y-1)...

銀1モルに対して0.08モル

DIR化合物(D-2)

銀1モルに対して0.0015モル

乾燥膜厚 2.5 $\mu$ m

第11層: 第1保護層(Pro-1)

沃臭化銀(AgI 2モル% 平均粒径0.07 $\mu$ m)... 銀塗布量0.5g/m<sup>2</sup>

紫外線吸収剤 UV-1, UV-2を含む

ゼラチン層

乾燥膜厚 2.0 $\mu$ m

第12層: 第2保護層(Pro-2)

ポリメチルメタクリレート粒子(直径1.5 $\mu$ m)及びホルマリンスカベンジャ

(HS-1)を含むゼラチン層

乾燥膜厚 1.5 $\mu$ m

尚各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤(H-1)や界面活性剤を添加した。

試料1の各層に含まれる化合物は下記の通りで

ある。

増感色素Ⅰ：アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンヒドロキシド

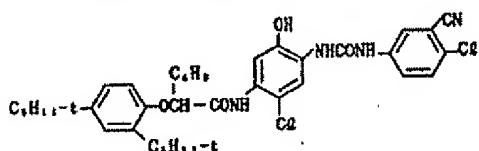
増感色素Ⅱ：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド

増感色素Ⅲ：アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキシド

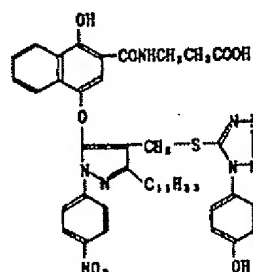
増感色素Ⅳ：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシド

増感色素Ⅴ：アンヒドロ-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5-ベンゾ-5'-メトキシチアシアニン

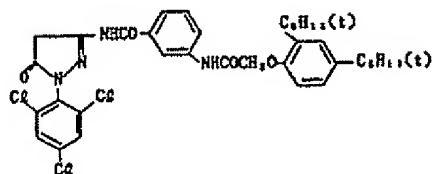
C-1：例示化合物 1-104



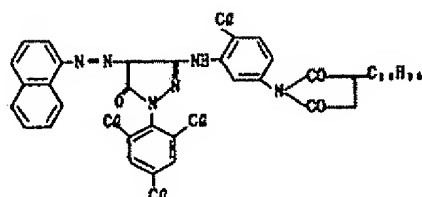
D-3



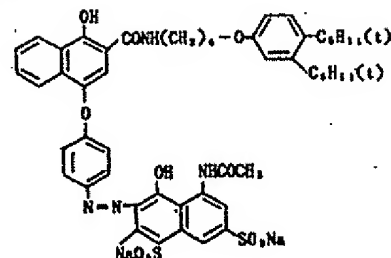
M-1



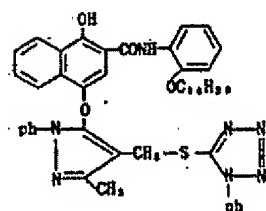
CM-1



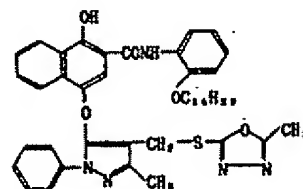
CC-1



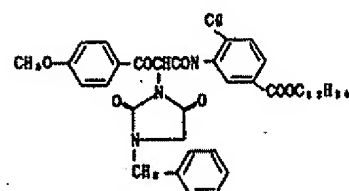
D-1



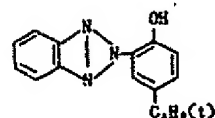
D-2



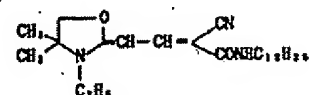
Y-1



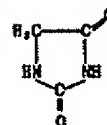
UV-1



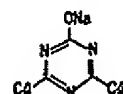
UV-2



HS-1



H-1





次に、試料1に於いて、第3層及び第4層のシアノカブラ(C-1)を表-1に示すごとくおきかえ、また第3、4、6、7、9及び10層のハロゲン化銀乳剤層の乳剤形成時に一般式(S)で表される化合物を表-1に示すごとく添加し、試料NO.2~No.83を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェッジ露光した後、下記により現像処理を行った。

現像は下記発色現像液組成の現像液を用い38℃で3分15秒を中心に±30秒現像時間を変化させて発色現像を行ない、下記の組成の漂白液、定着液、安定化液を用いてそれぞれ下記の時間で漂白処理、定着処理、安定化処理を行なうと共に水洗処理を行った。

発色現像液組成：

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ソーダ	4.25g

ホルマリン37%水溶液	5.0ml
コニダックス(小西六写真工業(株)製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

現像処理工程(38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒±30秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安 定 液	1分30秒

上記のように処理したNo.1~No.83の赤感性層のかぶり、相対感度、2分45秒で現像処理した場合と3分45秒で現像処理した場合のかぶりの差(Δかぶり)の測定結果を表-1に示す。

なお、表-1において①かぶりおよび②相対感度は標準現像処理(現像時間3分15秒)の結果であり、③は現像時間変化の2分45秒と3分45秒の発色現像時間のちがいによるかぶりの変化である。

以下空白

ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1ℓとし、pH10.0に調整する。

漂白液組成：

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩	10g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、pH6.0に調整する。

定着液組成：

チオ硫酸アンモニウム50%水溶液	162ml
無水亜硫酸ナトリウム	12.4ml

水を加えて1ℓとし、pH6.5に調整する。

安定化液組成：

表-1

試料No.	シアノカブラ	添加化合物 化合物名、量(mg/kgX10)	① かぶり	② 相対感度	③ Δかぶり	備 考
1	I-104	なし	0.10	100	0.14	比較
2	"	S-2 150	0.07	97	0.03	本発明
3	"	S-3 "	0.08	99	0.07	"
4	"	S-4 "	0.08	98	0.06	"
5	"	S-5 "	0.08	100	0.07	"
6	"	S-6 "	0.07	100	0.06	"
7	"	S-8 "	0.07	98	0.06	"
8	"	S-10 "	0.08	97	0.06	"
9	"	S-14 "	0.07	98	0.07	"
10	"	S-16 "	0.08	97	0.07	"
11	"	S-17 "	0.08	99	0.08	"
12	"	S-18 "	0.07	100	0.06	"
13	"	S-20 "	0.07	100	0.08	"
14	"	S-24 250	0.09	97	0.08	"
15	"	S-25 "	0.08	98	0.08	"
16	"	S-28 "	0.08	98	0.06	"
17	"	S-29 "	0.07	99	0.06	"
18	"	S-31 "	0.07	97	0.06	"
19	"	S-32 "	0.08	100	0.07	"
20	"	S-33 "	0.08	99	0.07	"
21	"	S-34 "	0.08	99	0.06	"
22	"	S-35 "	0.07	99	0.08	"
23	I-100	なし	0.12	128	0.16	比較
24	"	S-2 150	0.09	126	0.08	本発明
25	"	S-3 "	0.10	124	0.08	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/kgZn)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備 考
26	I-100	S-4 150	0.08	122	0.07	本発明
27	"	S-5 "	0.08	122	0.09	"
28	"	S-6 "	0.10	125	0.08	"
29	"	S-8 "	0.10	122	0.10	"
30	"	S-10 "	0.09	123	0.09	"
31	"	S-14 "	0.09	121	0.08	"
32	"	S-15 "	0.08	128	0.07	"
33	"	S-17 "	0.08	127	0.07	"
34	"	S-18 "	0.10	124	0.07	"
35	"	S-20 "	0.08	121	0.08	"
36	"	S-24 250	0.09	124	0.07	"
37	"	S-25 "	0.08	126	0.09	"
38	"	S-28 "	0.10	125	0.08	"
39	"	S-29 "	0.10	128	0.09	"
40	"	S-31 "	0.08	127	0.09	"
41	"	S-32 "	0.09	126	0.08	"
42	"	S-33 "	0.09	126	0.07	"
43	"	S-34 "	0.09	125	0.08	"
44	"	S-35 "	0.10	121	0.08	"
45	I-31	S-1 150	0.08	115	0.09	"
46	I-48	" "	0.07	108	0.08	"
47	I-51	" "	0.07	121	0.10	"
48	I-60	" "	0.08	109	0.08	"
49	I-61	" "	0.08	114	0.09	"
50	I-64	" "	0.08	118	0.07	"
51	I-68	" "	0.07	112	0.09	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/kgZn)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備 考
52	I-71	S-1 150	0.06	116	0.09	本発明
53	I-75	" "	0.08	115	0.10	"
54	I-101	" "	0.08	117	0.10	"
55	I-103	" "	0.07	116	0.09	"
56	I-31	S-15 "	0.09	113	0.09	"
57	I-48	" "	0.08	109	0.09	"
58	I-51	" "	0.09	121	0.10	"
59	I-60	" "	0.07	120	0.08	"
60	I-61	" "	0.08	109	0.08	"
61	I-64	" "	0.08	111	0.09	"
62	I-66	" "	0.10	113	0.09	"
63	I-71	" "	0.07	108	0.08	"
64	I-75	" "	0.07	121	0.09	"
65	I-101	" "	0.08	107	0.10	"
66	I-103	" "	0.09	120	0.08	"
67	I-31	S-25 250	0.10	118	0.07	"
68	I-48	" "	0.08	119	0.09	"
69	I-51	" "	0.09	120	0.08	"
70	I-60	" "	0.09	121	0.08	"
71	I-61	" "	0.08	108	0.07	"
72	I-64	" "	0.07	115	0.08	"
73	I-68	" "	0.08	115	0.10	"
74	I-71	" "	0.10	112	0.09	"
75	I-75	" "	0.10	113	0.10	"
76	I-101	" "	0.08	120	0.09	"
77	I-103	" "	0.09	118	0.09	"

試料 No.	シアン カブラ	添加化合物 化合物名、量 (mg/kgZn)	① かぶり	② 相対感度	③ △かぶり	備 考
78	I-48	S-31 250	0.08	116	0.08	"
79	I-60	" "	0.07	114	0.08	"
80	I-66	" "	0.07	117	0.08	"
81	I-48	S-34 "	0.06	116	0.10	"
82	I-60	" "	0.08	119	0.09	"
83	I-66	" "	0.09	117	0.09	"

表-1からも明らかなように、本発明の試料は、感度を実質的に下げることなくかぶりを更に低下し、かつ現象処理条件の変動による性能が著しく改良されている。

又、試料2及び14のシアンカブラI-104のかわりにシアンカブラI-3を用いた場合でもかぶり及び、現象処理条件の変動による性能を改良することができた。

出願人 小西六写真工業株式会社